

STRUCTURAL STATE OF NANOCOMPOSITES BASED ON HIGHLY EXFOLIATED GRAPHITE AND 3D-TRANSITION METALS

E. G. Gerasimov^{1,2}, P. B. Terentiev^{1,2}, N. N. Shchegoleva¹, N. V. Mushnikov^{1,2}, B. Campbell³,
A. N. Pirogov^{1,2*}, Yu. N. Scryabin¹, A. E. Teplykh¹, S. G. Bogdanov¹, V. E. Fedorov⁴,
N. G. Naumov⁴, A. P. Vokhmyanin¹, V. V. Bobrovsky¹

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation,

²Institute of Natural Sciences and Mathematics, B. N. Yeltsin Ural Federal University,
19 Mira St., Ekaterinburg, Russian Federation

³Brigham Young University, Provo, Utah, USA

⁴Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: pirogov@imp.uran.ru

Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620137, Ekaterinburg, Russian Federation
Tel.: 8 953 050 76 54; fax: 8 343 374 00 03

The structural state and magnetic properties of nanocomposites formed by exfoliated graphite and 3d-transition metal (Co or Ni) particles have been studied. The exfoliated graphite was synthesized by thermal decomposition of the intercalated graphite $C_2F_x(BrF_3)$. The thus synthesized exfoliated graphite is multilayer graphene. The salt $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (or $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) was added to the graphene, and the mixture was agitated by a stirrer for half an hour and then heated in a hydrogen flow. The microstructure of the nanocomposites represents separated practically spherical inclusions of Co (or Ni) nanoparticles into a multilayer graphene matrix. The X-ray diffraction patterns of the nanocomposites with Co particles testify to their two-phase state at 293 K: they crystallize in low-temperature hexagonal and high-temperature cubic phases. At 78 K and 293 K, the magnetization curves of the nanocomposites, which are measured in pulsed magnetic fields of up to 100 kOe, look typically of ferromagnets.

Keywords: multilayer graphene, 3d-transition metals, nanocomposites.

Acknowledgments

This research was carried out within the SA of FASO of Russia (themes "Magnet" No. 0120146332 and "Flux" No. 01201463334).

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.120-127

References

1. Zhu J., Wei S., Zhang L., Mao Y., Ryu J., Karki A.B., Young D.P., Guo Z. Polyaniline-tungsten oxide meta-composites with tunable electronic properties. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 342–348. DOI: 10.1039/c0jm02090g
2. Kamat P.V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *J. Phys. Chem. Letters*, 2010, vol. 1, pp. 520–527
3. Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.C., Kim K.S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano.*, 2010, vol. 4, pp. 3979–3986. DOI: 10.1021/nn1008897
4. Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin procession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 2007, vol. 448, pp. 571–574. DOI:10.1038/nature06037
5. Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Korolev A.V., Fedorov V.E., Makotchenko V.G., Naumov N.G., Kampbell B.D., Pirogov A.N. Structure state and magnetic

properties of multilayer graphene/Fe composites. *Phys. Met. Met.*, 2016, vol. 117, no. 2, pp. 22–29. DOI: 10.7868/S001532301602011X

6. Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S., Kim S.-J., Fedorov V.E. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 3233–3241. DOI:10.1016/j.carbon.2011.03.049.7

7. Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Dorofeev Yu.A., Pirogov A.N., Skryabin Yu.N., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E. Structural state of expanded graphite prepared from intercalation compounds. *Crystallography Reports*, 2006, vol. 51, no. Suppl. 1, pp. S62– S66. DOI: 10.1134/S1063774506070108

Подана в журнал: 04.12.2017
УДК 669.784'1:539.27
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.120-127

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА И 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. Г. Герасимов^{1,2}, П. Б. Терентьев^{1,2}, Н. Н. Щеголева¹, Н. В. Мушников^{1,2},
Б. Кэмпбелл³, А. Н. Пирогов^{1,2*}, Ю. Н. Скрябин¹, А. Е. Теплых¹, С. Г. Богданов¹,
В. Е. Федоров⁴, Н. Г. Наумов⁴, А. П. Вохмянин¹, В. И. Бобровский¹

¹ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация

³Бригхам Янг университет, Прово, Юта, США

⁴ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: pirogov@imp.uran.ru

Адрес для переписки: 620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, Российская Федерация

Тел.: 8 953 050 76 54; факс: 8 343 374 00 03

Исследовано структурное состояние и магнитные свойства нанокomпозитов, сформированных из высокорасщепленного графита и частиц 3d-переходных металлов (Co, или Ni). Высокоращепленный графит был синтезирован термическим разложением интеркалированного соединения окисленного графита $C_2F_x(BrF_3)$. Синтезированный таким способом высокорасщепленный графит представляет собой мультислойный графен. Полученный мультислойный графен смешивался с солью $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (или $NiCl_2 \cdot 6H_2O$), и смесь в течение получаса нагревалась в потоке водорода. Микроструктура нанокomпозитов представляет собой изолированные практически сферические включения наночастиц Co и Ni в матрицу мультислойного графена. Рентгенограммы нанокomпозитов с кобальтом свидетельствуют, что при 293 К Co частицы находятся в двухфазном состоянии: в низкотемпературной гексагональной и высокотемпературной кубической фазе. Кривые намагничивания нанокomпозитов, измеренные в импульсных магнитных полях с напряженностью до 100 кЭ при температурах 78 и 293 К, имеют вид, типичный для ферромагнетика.

Ключевые слова: мультислойный графен, 3d-переходный металл, нанокomпозит.

1. Введение

В литературе наблюдается повышенное внимание к исследованию различных композитов, что связано с поиском новых функциональных материалов с уникальными физическими свойствами, которые могут найти применение в новых устройствах и конструкциях [1]. Хотя требования к многофункциональным материалам постоянно возрастают, экспериментальные методики и технологии также совершенствуются, и это дает надежды на открытие новых видов композиционных материалов. В этом отношении открытие графена и основанных на графене нанокomпозитов представляет важное направление синтеза новых материалов с необычными свойствами. Большинство графеновых нанокomпозитов, исследованных к настоящему времени, содержали в качестве допирующего элемента благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au, Ag) [2, 3]. Графеновые слои, декорированные магнитными частицами, такими как Fe, Co, Ni, были изучены с точки зрения применения их в батареях, установках для сорбции органических загрязнений и т. д. Было обнаружено, что граничный слой в ком-

позитах, содержащих ферромагнитный металл, проявляет свойства, которые могут быть использованы в спиновых клапанах [4]. Перспективным направлением представляется и применение магнитных композитов в медицине: магнитные нанокompозиты по сравнению с другими носителями лекарства отличаются возможностью бесконтактного управления ими в организме человека с помощью внешнего магнитного поля.

Цель данной работы заключалась в получении и исследовании структуры и магнитных свойств композитов на основе высокорасщепленного графита и наночастиц 3d-переходных металлов (Co и Ni).

2. Материал и методика эксперимента

Образцы нанокompозитов на основе высокорасщепленного графита и наночастиц 3d-переходных металлов с различной концентрацией Ni и Co были получены следующим образом. Высокрасщепленный графит был синтезирован термическим разложением при 800 °C интеркалированного соединения окисленного графита $C_2F_x(BrF_3)$ [5]. Достоинством этого метода является очень низкое содержание кислорода в полученном материале. Синтезированный таким способом высокорасщепленный графит представляет собой мультислойный графен, содержащий небольшое число слоев (в среднем не больше 10) с увеличенным на ~4 % расстоянием между ними. Этот материал обладает удельной поверхностью, достигающей 300 м²/г и является высокоэффективным сорбентом для органических загрязнений. Исследование его структурного состояния проводилось нами ранее в работах [6, 7].

К полученному мультислойному графену массой 100 мг добавляли расчетное количество солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), растворенных в этиловом спирте. Эту смесь перемешивали в течение получаса, при этом растворенные соли адсорбировались на поверхности мультислойного графена. Полученную массу сушили на воздухе в течение 8 ч и пресовали в таблетки диаметром 12 мм. Затем таблетки нагревали до 400 °C в потоке водорода в кварцевом реакторе и выдерживали в течение 2 ч. Синтезированный композит охлаждали в потоке водорода до комнатной температуры. В таком процессе соли кобальта (никеля) полностью восстанавливаются до металлического состояния. Были получены два образца с содержанием частиц кобальта 39 вес. % (в дальнейшем как RG_1Co) и 29 вес. % (RG_2Co) и два образца с концентрацией частиц никеля, 62 вес. % и 34 вес. % соответственно (RG_3Ni) и (RG_4Ni).

Образцы для измерений были размолоты в порошок с размером частиц около 20 микрон. Микроструктуру образцов исследовали с помощью электронного микроскопа JEM200. Рентгенограммы получены с помощью дифрактометра ДРОН-3 в Cr-K_α излучении. Магнитные измерения проводили в диапазоне температур 2–300 К, используя СКВИД-магнитометр Quantum Design MPMS5XL и магнитометр на основе импульсного соленоида в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

3. Результаты и их обсуждение

Микроструктура исследованных в данной работе нанокompозитов представляет собой изолированные практически сферические включения наночастиц Co и Ni в матрицу мультислойного графена (рис. 1 а, б). Различие между образцами заключается только в количестве частиц в заданном объеме и в распределении по размерам частиц и их однородности. Размеры частиц никеля и кобальта варьируются от нескольких нанометров до двух сотен нанометров. На поверхности частиц 3d-переходных металлов образуется углеродное покрытие, препятствующее их окислению (рис. 1 в). Графеновая матрица имеет складчатую структуру. Ширина складок неодинаковая и составляет 3–40 нм, их толщина также различна, изменяется в среднем от двух до десяти слоев (различный контраст на изображении). На участках матрицы без складок и внутри складок весьма заметен неоднородный контраст, который можно связывать с различной ориентированностью разных фрагментов пленки, размер этих

неоднородностей около 2,5–5 нм. Все эти морфологические особенности углеродной матрицы проявляются на полученных с этой матрицы кольцевых электронограммах.

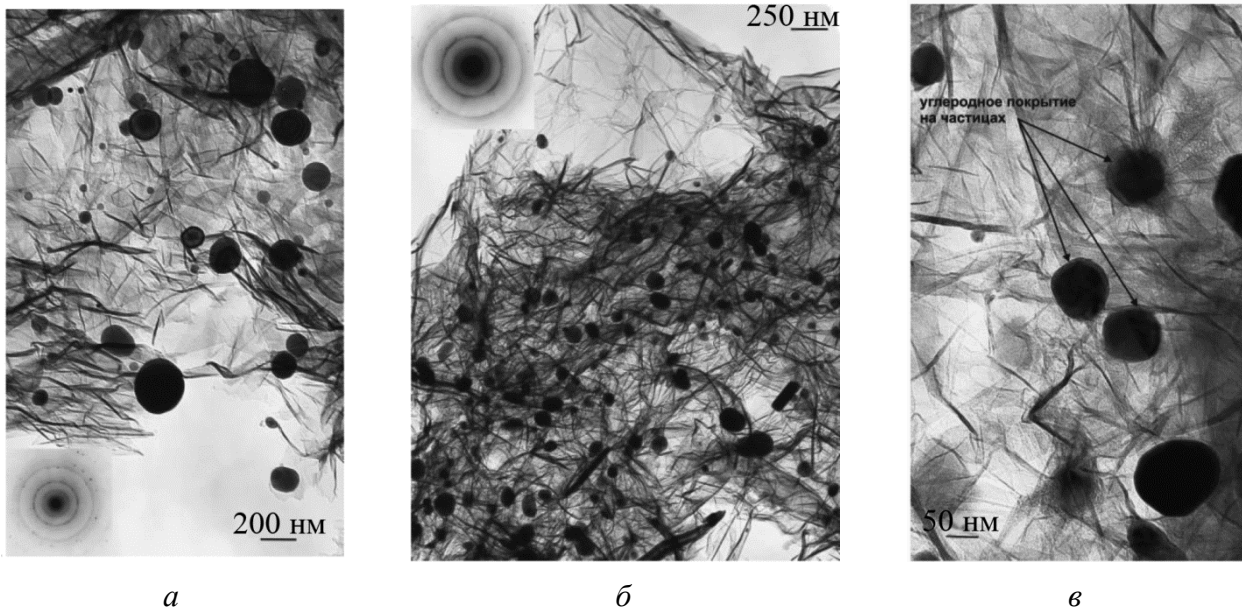


Рис. 1. Микроструктура композитов RG_3Ni (а) и RG_1Co (б, в)

На рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы четырех исследованных нами образцов нанокompозитов. Рефлексы с большой шириной обусловлены рассеянием на графене, а относительно узкие отражения связаны с рассеянием на частицах 3d-переходных металлов. Из данных о полуширине рефлексов мы оценили размеры частиц графена (около 4–5 нм) и 3d-переходных металлов (более 50 нм).

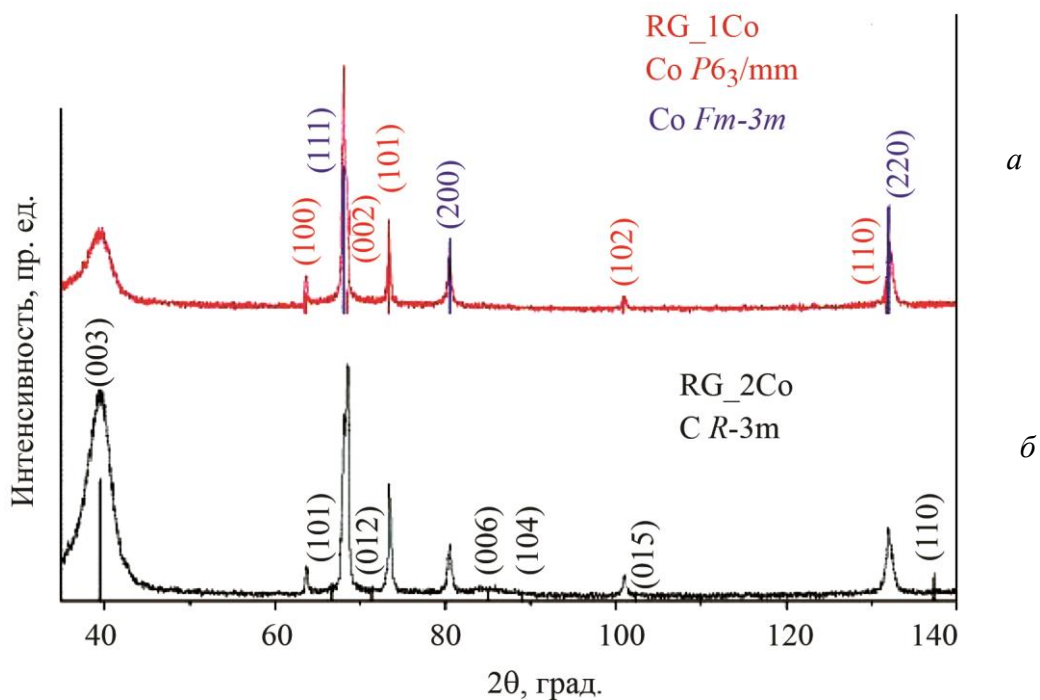


Рис. 2. Рентгенограммы композитов RG1_Co (а) и RG2_Co (б)

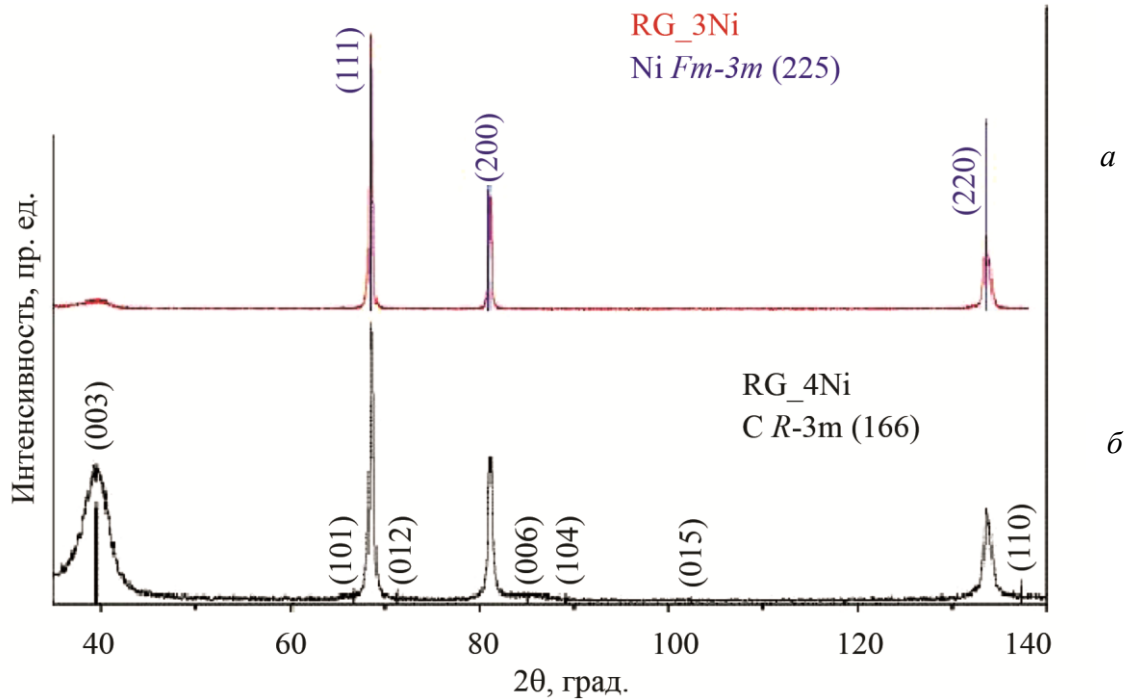


Рис. 3. Рентгенограммы композитов RG_3Ni (а) и RG_4Ni (б)

Мы обнаружили, что наличие контакта между мультислойным графеном и частицами кобальта приводит к значительному понижению температуры структурного перехода гексагональная плотноупакованная – кубическая гранецентрированная фаза кобальта. Как известно, этот переход в массивном кобальте происходит при 700 К. На рис. 2, вверху (RG_1Co, Co $R\bar{6}_3/mmc$ (194) Co $Fm\bar{3}m$ (225) видно, что при комнатной температуре существуют рефлексы, принадлежащие как гексагональной ($hkl = (100), (002), (102), (110)$), так и кубической ($hkl = (111), (200), (220)$) фазам. Следовательно, данные композиты не есть простая механическая смесь частиц мультислойного графена и кобальта, взаимодействующие подсистемы. Одновременное наличие в композитах двух фаз кобальта, может обуславливать новые физико-химические свойства этих композитов, которые могут найти новые применения.

Кривые намагничивания нанокompозитов, измеренные в импульсных магнитных полях с напряженностью до 100 кЭ при температурах 78 и 293 К, имеют вид, типичный для ферромагнетика (рис. 4). Насыщение на кривых намагничивания достигается уже при небольших значениях напряженности магнитного поля, а численные значения намагниченности в насыщении соответствуют весовому содержанию 3d-переходного металла в композите и согласуются с весовым содержанием 3d-переходного металла, определенного химическим способом. Ферромагнитное поведение нанокompозитов обусловлено большими размерами частиц 3d-переходного металла, превышающими критический диаметр суперпарамагнетизма D_s , который можно оценить как:

$$D_s = (150k_B T / \pi |K|),$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура; K – константа магнитной анизотропии. Для кобальта константа магнитной анизотропии при 4,2 К и 293 К равна $7 \cdot 10^6$ Эрг/см³ и $4 \cdot 10^6$ Эрг/см³, и тогда критический диаметр суперпарамагнетизма 1,6 нм и 7,8 нм. Для никеля первая константа магнитной анизотропии при 4,2 К и 293 К равна – $1,2 \cdot 10^6$ Эрг/см³ и – $3 \cdot 10^5$ Эрг/см³ и соответственно критический диаметр суперпарамагнетизма составляет 2,8 нм и 18 нм. На кривых размагничивания нанокompозитов практически отсутствует магнитный гистерезис, что может свидетельствовать о том, что частицы кобальта и никеля находятся в многодоменном магнитном состоянии.

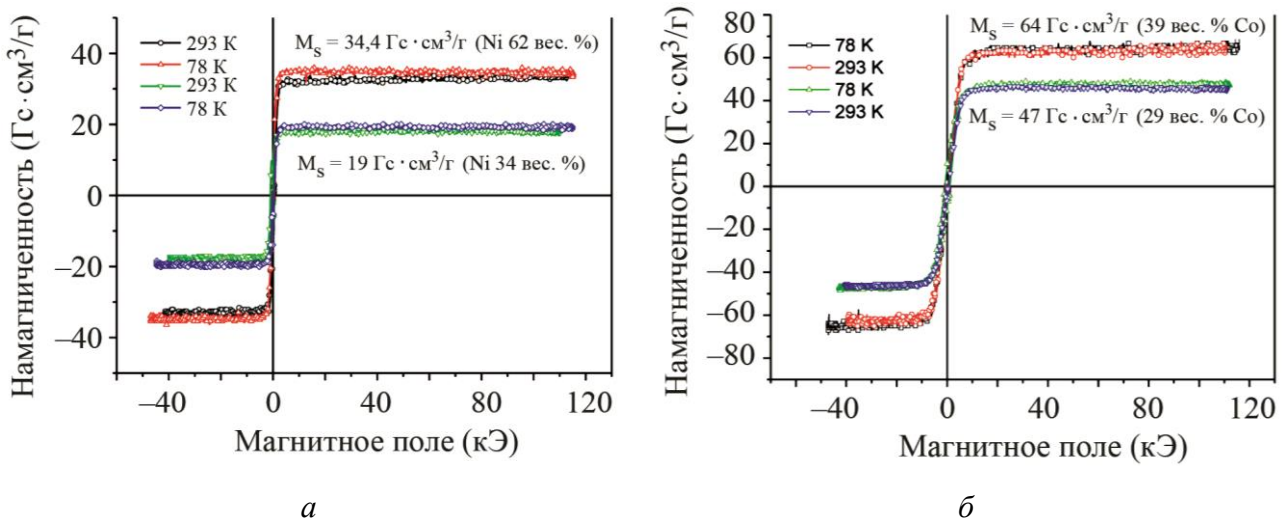


Рис. 4. Петли гистерезиса композитов RG_3Ni и RG_4Ni (а); RG_1Co и RG_2Co (б), измеренные при температурах 78 и 293К

4. Выводы

В работе получены нанокompозиты на основе мультислойного графена и наночастиц 3d-переходных металлов: Co с концентрацией 29 вес. % и 39 вес. % и Ni с концентрацией 34 вес. % и 62 вес. %.

Проведенные исследования структурного состояния и магнитных свойств нанокompозитов показали, что в полученных таким способом образцах средние размеры толщины слоев мультислойного графена составляют около 4 нм, а размеры частиц Co и Ni составляют более 50 нм. Магнитные свойства нанокompозитов определяются магнитными свойствами частиц Co и Ni.

Обнаружено, что между мультислойным графеном и частицами кобальта существует взаимодействие, которое приводит к понижению температуры перехода гексагональная плотноупакованная – кубическая гранцентрированная фазы кобальта, примерно, на 400 К.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФАНО России (темы «Магнит», № 01201463328 и «Поток», № 01201463334).

Список литературы

1. Polyaniline-tungsten oxide meta-composites with tunable electronic properties / J. Zhu, S. Wei, L. Zhang, Y. Mao, J. Ryu, A. B. Karki, D. P. Young, Z. Guo // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 342–348. – DOI: 10.1039/c0jm02090g
2. Kamat P. V. Graphene_based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support // J. Phys. Chem. Letters. – 2010. – Vol. 1. – P. 520–527.
3. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal / V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 3979–3986. – DOI: 10.1021/nn1008897
4. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature / N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, B. J. Van Wees // Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571–574. – DOI: 10.1038/nature06037
5. Structure state and magnetic properties of multilayer graphene/Fe composites / A. E. Teplykh, S. G. Bogdanov, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. V. Korolev, V. E. Fedorov, V. G. Makotchenko,

N. G. Naumov, B. D. Kampbell, A. N. Pirogov // *Phys. Met. Met.* – 2016 – Vol. 117, no. 2. – P. 22–29. – DOI: 10.7868/S001532301602011X

6. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds / V. G. Makotchenko, E. D. Grayfer, A. S. Nazarov, S.-J. Kim, V. E. Fedorov // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – P. 3233–3241. – DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.049.

7. Structural state of expanded graphite prepared from intercalation compounds / A. E. Teplykh, S. G. Bogdanov, Yu. A. Dorofeev, A. N. Pirogov, Yu. N. Skryabin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov // *Crystallography Reports.* – 2006. – Vol. 51, Suppl. 1. – P. S62–S66. – DOI: 10.1134/S1063774506070108